

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000072485 A**

(43) Date of publication of application: **07 . 03 . 00**

(51) Int. Cl. **C03C 17/25**  
**C03C 1/10**  
**C03C 17/34**

(21) Application number: **11162057**

(22) Date of filing: **09 . 06 . 99**

(30) Priority: **18 . 06 . 98 JP 10171920**

(71) Applicant: **NIPPON SHEET GLASS CO  
LTD SUMITOMO METAL MINING  
CO LTD**

(72) Inventor: **MIYAUCHI TARO  
TSUJINO TOSHIFUMI  
NOGUCHI TATSUYA  
OKAMOTO HIDEKI  
MUROMACHI TAKASHI  
TAKEDA HIROMITSU  
FUJITA KENICHI**

(54) **LIGHT-TRANSMITTING COLOR FILM, ITS  
PRODUCTION AND COATING SOLUTION FOR  
FORMATION OF COLOR FILM**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a light-transmitting color film consisting of oxides having chemical resistance and having large absorption efficiency and a wide tone range, and to provide its producing method and a coating liquid for formation of a color film.

**SOLUTION:** A light-transmitting color film consists of oxides of elements which form the glass structure and oxides of transition metal elements as a color

component. The elements which form the glass structure are one or more of Si, Al and B, and the transition metal elements are Cu, Mn and Ni, and these elements form multiple oxides. The coating liquid for formation of a color film contains at least one kind of alkoxide of Si, Al and B as the glass structure forming elements, and at least transition metal salts of Cu, Mn and Ni as the color component, and org. compds. having functional groups which coordinate transition metals. The coating liquid is applied on a base body and calcined to form the light-transmitting color film.

**COPYRIGHT: (C)2000,JPO**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-72485  
(P2000-72485A)

(43) 公開日 平成12年3月7日 (2000.3.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 3 C 17/25		C 0 3 C 17/25	A
1/10		1/10	
17/34		17/34	Z

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平11-162057	(71) 出願人	000004008 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
(22) 出願日	平成11年6月9日 (1999.6.9)	(71) 出願人	000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
(31) 優先権主張番号	特願平10-171920	(72) 発明者	宮内 太郎 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内
(32) 優先日	平成10年6月18日 (1998.6.18)	(74) 代理人	100086645 弁理士 岩佐 義幸
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透光性着色膜、その製造方法および着色膜形成用塗布溶液

(57) 【要約】

【課題】 耐薬品性があり、かつ色調範囲を広く取りうる吸収効率の大きな酸化物よりなる透光性着色膜、その製造法、および着色膜形成用塗布液の提供を目的とする。

【解決手段】 ガラス骨格の形成成分元素の酸化物と、着色成分として遷移金属元素との酸化物からなる透光性着色膜において、前記ガラス骨格形成元素は、S i、A lおよびBのうち、少なくとも1種以上からなり、前記遷移金属元素は、C u、M nおよびN iからなり、これらが複合酸化物を形成している透光性着色膜である。また、ガラス骨格形成元素となるS i、A lおよびBのアルコキシドの少なくとも1種類以上を含み、着色成分として少なくともC u、M nおよびN iの遷移金属塩と、前記遷移金属を配位しうる官能基を有する有機化合物を少なくとも1種を含有する着色膜形成用塗布液を、基体上に塗布し、その後前記基体を焼成する透光性着色膜の製造方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基体上に形成される着色膜であって、ガラス骨格の形成成分元素の酸化物と、着色成分として遷移金属元素との酸化物からなる透光性着色膜において、

前記ガラス骨格形成元素は、Si、AlおよびBのうち、少なくとも1種以上からなり、

前記ガラス骨格形成元素の総和は、前記着色膜中の酸素を除く構成元素のmol%比率で表して、20～70mol%であり、

前記遷移金属元素は、それぞれ前記着色膜中の酸素を除く構成元素のmol%比率で表して、

Cu: 10～50mol%、

Mn: 10～50mol%、

Ni: 1～20mol%、

Co: 0～20mol%、

であり、これらが複合酸化物を形成していることを特徴とする透光性着色膜。

【請求項2】前記Niが、4～20mol%である請求項1に記載の透光性着色膜。

【請求項3】厚さ3.4mmのグリーンガラス上に、前記着色膜をその膜厚が100～250nmの範囲で形成したときの光学特性が、透過率 $Y_a = 5 \sim 50\%$ 、 $-2.5 \leq a \leq 0$ 、 $-12 \leq b \leq 5$ の範囲である請求項1または2に記載の透光性着色膜。(ただし、前記グリーンガラスは、A光源による視感透過率 $Y_a = 81.0\%$ 、可視光反射率 $R_g = 7.2$ 、透過色調：薄緑透明、Lab表色系の色度で表したC光源の透過光強度 $L = 90.0$ 、透過光色度 $a = -4.7$ 、 $b = 0.3$ 、反射光色度 $a = -1.3$ 、 $b = -0.8$ である。)

【請求項4】前記光学特性が、透過率 $Y_a = 15 \sim 50\%$ 、 $-2.5 \leq a \leq 0$ 、 $-8 \leq b \leq 5$ の範囲である請求項3に記載の透光性着色膜。

【請求項5】前記基体がガラス物品である請求項1～4のいずれかに記載の透光性着色膜。

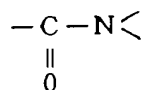
【請求項6】基体上に多層膜が形成されており、前記多層膜のうち、少なくとも1層が、請求項1～5のいずれかに記載の透光性着色膜であることを特徴とする着色膜付き基体。

【請求項7】前記多層膜のすべてが請求項1～5のいずれかに記載の透光性着色膜である請求項6に記載の着色膜付き基体。

【請求項8】ガラス骨格形成元素となるSi、AlおよびBのアルコキシドの少なくとも1種類以上を含み、着色成分として少なくともCu、MnおよびNiの遷移金属塩と、前記遷移金属を配位しうる官能基を有する有機化合物を少なくとも1種を含有する着色膜形成用塗布液を、基体上に塗布し、その後前記基体を焼成することを特徴とする透光性着色膜の製造方法。

【請求項9】前記有機化合物は、

## 【化1】



基を有するN、Nジメチルホルムアミド、N、Nジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、ε-カプロラクタム、N-メチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、N-メチルアセトアミド、ホルムアミド、アセトアミド、および2-ピロリドンから選ばれる少なくとも1種である請求項8に記載の透光性着色膜の製造方法。

【請求項10】前記着色膜形成用塗布液は、前記有機化合物を前記金属塩の合計の総モル数に対して、それぞれ10%以上含有している請求項8に記載の透光性着色膜の製造方法。

【請求項11】前記着色膜形成用塗布液は、さらに溶媒を含んでいる請求項8に記載の透光性着色膜の製造方法。

【請求項12】前記遷移金属にさらにCoを含んでいる請求項8に記載の透光性着色膜の製造方法。

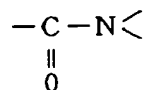
【請求項13】前記金属塩が、硝酸塩または塩化物塩である請求項8に記載の透光性着色膜の製造方法。

【請求項14】前記焼成が250℃以上の温度で行われる請求項8に記載の透光性着色膜の製造方法。

【請求項15】ガラス骨格形成元素となるSi、AlおよびBのアルコキシドの少なくとも1種以上を含み、着色成分として少なくともCu、MnおよびNiの遷移金属塩と、前記遷移金属を配位しうる官能基を有する有機化合物を少なくとも1種を含有することを特徴とする着色膜形成塗布液。

【請求項16】前記有機化合物は、

## 【化2】



基を有するN、Nジメチルホルムアミド、N、Nジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、ε-カプロラクタム、N-メチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、N-メチルアセトアミド、ホルムアミド、アセトアミド、および2-ピロリドンから選ばれる少なくとも1種である請求項15に記載の着色膜形成用塗布液。

【請求項17】前記有機化合物を前記金属塩の合計の総モル数に対して、それぞれ10%以上含有している請求項15に記載の着色膜形成用塗布液。

【請求項18】前記着色膜形成用塗布液にさらに溶媒を含んでいる請求項15に記載の着色膜形成用塗布液。

【請求項19】前記遷移金属にさらにCoを含んでいる請求項15に記載の着色膜形成用塗布液。

【請求項20】前記金属塩が、硝酸塩または塩化物塩である請求項15に記載の着色膜形成用塗布溶液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、可視光領域に吸収特性を有する透光性着色膜、その製造方法および着色膜形成用塗布溶液に関する。さらに詳しくは、特に自動車用窓ガラスとして有用な、反射率と反射色調を有する透光性着色膜、その製造方法および着色膜形成用塗布溶液に関する。

【0002】

【従来の技術】可視光領域に特徴的な吸収を持つ無機材料として、遷移金属の酸化物が知られている。この吸収の原理は、以下のように考えられる。遷移金属に酸素が配位したとき、遷移金属のd軌道がいくつかのエネルギー準位に分裂する。このとき、軌道内の電子遷移エネルギーは1~3eVであり、これがちょうど可視光領域の光エネルギーと重なることから、可視光領域に特徴的な着色が生じる。また、2種類以上の遷移金属からなる複合酸化物も、同様の原理から可視光領域の光の吸収が生じると考えられている。

【0003】これらを用いた着色膜の工業的応用例としては、例えば透明なガラス板に被覆することにより可視光の透過率を下げ、自動車や住宅の窓におけるプライバシー保護機能を持たせたガラス物品や、太陽光線を遮断し熱線や紫外線の遮蔽機能を持たせるガラス物品がよく知られている。これらのガラスは住宅やビル、自動車の窓として使用されるために、膜の耐摩耗性や耐薬品性等の高い耐久性能が必要である。

【0004】このような膜の作製方法としては、真空蒸着法やスパッタリング法等が挙げられる。これら乾式法は、高価な真空装置を必要とする。また自動車用窓ガラスは、デザイン上の要請から、その多くは曲げ加工を施されて用いられる。工業的製造において、このようなガラス板を、乾式法の基板に適用するには不適当である。

【0005】一方、成膜方法が簡便で、また高価な装置を必要とせず、安価に薄膜を作製する方法としては、金属塩等の原料を溶媒に溶解して、これを基材に塗布後、高温で熱処理し、金属酸化物膜を得る熱分解法が知られている。この方法は安価な着色膜の作製が可能であるが、反射率の高い着色膜しか実用化できていなかった。

【0006】そこで、熱分解法における金属塩の溶液に、ゾルゲル法によってガラス化される金属アルコキシドを添加した着色膜の製造用塗布溶液や、着色膜の製造方法が提案されている(J.Non-Crystalline Solids, 82, (1986), p378-p390)。

【0007】すなわち、高い耐摩耗性や耐薬品性を有する、例えばSiの酸化物膜をゾルゲル法で作製するとともに、前記酸化物膜中の存在する着色成分である遷移金属を、熱分解法によって酸化物とする方法である。この

場合、塗布溶液中には、着色成分として目的に応じて、数種の遷移金属の硝酸塩や硫酸塩を溶媒に溶解させた溶液に、例えばSiアルコキシドを添加し混合する。この金属塩溶液とアルコキシド加水分解物の混合溶液を基体に塗布後加熱すると、まずSi-O-Siの分子構造を持つ多孔質のゲルが生成する。これをさらに加熱すると、ゲルの多孔質中に存在する前記遷移金属イオンは、熱により結晶化して析出し酸化物となり、着色成分として機能する。このとき、前記ゲルはさらに焼き締められて、強固なシリカ質の膜を形成する。この結果、前記遷移金属酸化物で着色されたシリカガラス膜となり、耐摩耗性や耐薬品性を有する着色膜を得ることができる。

【0008】なおここで、ゾルゲル法によるガラスの製造は以下のものである。まず、金属アルコキシドを加水分解させ、さらにそれらを重合させることにより、金属原子と酸素原子の3次元的なネットワークを形成させる。この反応をさらに進めることでゲル化させ、できた多孔質のゲルを加熱して、ガラスや酸化物多結晶体を作る方法である。

【0009】このゾルゲル法の特徴の1つは、低温合成が可能である点であり、特にSiのアルコキシドを用いたシリカガラスの低温合成は、プラスチック等の表面のハードコート膜として広く実用化されている。

【0010】このゾルゲル法を用いた着色膜について、いくつか提案されている。例えば、特開平5-9406号公報には、金属アルコキシドおよび金属アルコキシドの縮合多量体と、色素とアルコール溶媒と、相溶性のある分散剤とを含有する着色ガラスゲル薄膜が提案されている。ここで前記色素は、その粒径が300~2000nmとしており、材料的には無機顔料である金属の酸化物が挙げられている。

【0011】しかし、特開平5-9406号公報に記載の技術では、着色ガラスゲル薄膜の透明性を保つために、色素の粒径を調整する必要がある。

【0012】また特開平8-208274号公報では、少なくともCuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる無機顔料と、シリカゾルでなした薄膜層を備えたガラスが開示されている。(使用:使用元素:Cu, Mn, Co, Cr, Fe, V, Ti, Ni)微粒子顔料では、

(1)微粒子のサイズ効果による散乱の発生による曇りの問題(膜の屈折率とも関連)、(2)微粒子サイズを小さくせざるを得ないという問題があり、結果として吸収効率が悪くなってしまう。

【0013】また遷移金属のアルコキシドを用いて、直接的に着色膜を形成する方法も考えられる。しかし、一般的なSiや、Ti, Al, Zr等のアルコキシドは、安価でかつ比較的取り扱いやすいが、遷移金属のアルコキシドは高価であり、またその取り扱い難しいものが多い。したがって、遷移金属のアルコキシドを用いて直接的に着色膜を形成するのは、汎用性のある一般的な方法

とは言えない。

【0014】さらに、特開平9-169546号公報には、以下の技術が開示されている。まずその課題として、上述した提案において、「着色成分以外のシリコンアルコキッド等が、皮膜が十分な耐久性を有するほどに添加されると、吸光度が低下し、必要な透過率低下を得るために、厚膜化する必要があるという問題があった。」と指摘している。

【0015】そこで、その請求項1において、Co, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Znおよびランタノイドからなる群から選ばれる1種類以上の金属塩と、エチレングリコールオリゴマーを含む酸化物皮膜形成用塗布液を開示している。

【0016】さらに、その請求項3において、上記塗布液にSi, TiおよびZrからなる群から選ばれる1種類以上の金属のアルコキッドまたはキレートを含ませることを開示している。

【0017】また、その実施例14にはCo, MnとSiORからなる塗布液が、実施例15にはCo, FeとZrORからなる塗布液が、実施例16にはCo, NiとTiORからなる塗布液が、それぞれ示されている。

【0018】それらの実施例から得られる膜は、いずれもハーフミラー状の褐色透明な皮膜外観を有し、その反射率は20%~35%である。また、得られた膜のヘイズ率、密着性、耐薬品性は良好と記載されている。

【0019】またさらに、その実施例21にはCu, MnとSiORからなる塗布液が、実施例22にはCu, Mn, CoとSiORからなる塗布液が、実施例24にはCu, Mn, Co, CrとSiORからなる塗布液が、それぞれ示されている。

【0020】それらの実施例から得られる膜は、いずれも黒色透明な皮膜外観を有し、その反射率は8%である。また、得られた膜のヘイズ率、密着性、耐薬品性は良好と記載されている。

【0021】なお特開平9-169546号公報には、「数種類の金属塩を混合し、焼成後複合酸化物化をねらってもよい。」との示唆がある。

【0022】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上述したJ. Non-Crystalline Solidsによる提案において、さらに耐摩耗性や耐薬品性を向上させるためには、金属アルコキッドの添加量を増加させることが必要となってくる。ただ単に、金属アルコキッドの添加量を増加させると、薄膜の金属酸化物による着色が極端に弱まるために透過率が高くなり、所望の吸光度を得ようとすると、その膜を厚くしなければならなくなる。また、その色調が黄色みを帯びるなど、着色成分本来の色調が実現されないという問題点があった。

【0023】また、上述した特開平9-169546号公報に記載の技術においては、実施例14、15、16

と実施例21、22、24では、それぞれ金属塩と、エチレングリコールオリゴマーを含む酸化物皮膜形成用塗布溶液に、Si, TiおよびZrからなる群から選ばれる1種類以上の金属のアルコキッドを、同様に含ませている。

【0024】しかし、その実施例14、15、16では、ハーフミラー状の褐色透明な皮膜外観を有する膜が得られている一方、実施例21、22、24では、黒色透明な皮膜外観を有する膜が得られている。

【0025】上述したような皮膜外観の異なる理由や、詳細な成膜条件については、上記特開平9-169546号公報では何ら開示されていない。

【0026】またさらに、その実施例14に記載されているSi, CuおよびMnの酸化物からなる皮膜は、本発明者が追試したところ、一般に耐酸性が弱いことがわかった。Cu, Mnの酸化物を含む皮膜の耐酸性を向上させるには、Coの添加が有効とされている。なお、上記特開平9-169546号公報では、実施例22において、Si, Cu, MnおよびCoの酸化物からなる皮膜が示されている。

【0027】しかし実用上、耐酸性を満足する程度までCoを添加すると、色調が灰色から黄色の範囲に限られてしまう。

【0028】さらに、前記実施例14に記載されているSi, CuおよびMnの酸化物からなる皮膜では、イオン化傾向の小さな電解液に浸漬すると、膜中の金属がイオン化して電解液に溶出することが、本発明者らの追試で明らかになった。さらに、Si, Cu, MnおよびCoの酸化物からなる皮膜では、その溶出の程度は改善されているものの、十分ではないことも本発明者の追試で明らかになった。

【0029】本発明は、前記問題点を解決し、耐薬品性（とくにイオン化傾向の小さな電解液に対する耐性）があり、かつ色調範囲を広く取りうる吸収効率の大きな酸化物よりなる透光性着色膜、透光性着色膜付きガラス物品、その製造方法および着色膜形成用塗布溶液の提供を目的とする。

【0030】

【課題を解決するための手段】発明者らは、上記従来の問題点を解決するため、基体上に形成される着色膜であって、ガラス骨格の形成成分元素の酸化物と、着色成分として遷移金属元素との酸化物からなる透光性着色膜において、前記ガラス骨格形成元素は、Si, AlおよびBのうち、少なくとも1種以上からなり、前記ガラス骨格形成元素の総和は、前記着色膜中の酸素を除く構成元素のmol%比率で表して、20~70mol%であり、前記遷移金属元素は、それぞれ前記着色膜中の酸素を除く構成元素のmol%比率で表して、Cu: 10~50mol%, Mn: 10~50mol%, Ni: 1~20mol%, Co: 0~20mol%、であり、

これらが複合酸化物を形成していることを特徴とする透光性着色膜を実現した。

【0031】本発明によれば、このような透光性着色膜は、ガラス骨格形成元素となるSi、AlおよびBのアルコキシドの少なくとも1種類以上を含み、着色成分として少なくともCu、MnおよびNiの遷移金属塩と、前記遷移金属を配位しうる官能基を有する有機化合物を少なくとも1種を含有する着色膜形成用塗布液を、基体上に塗布し、その後前記基体を焼成することにより製造される。

【0032】さらに本発明の着色膜形成塗布溶液は、ガラス骨格形成元素となるSi、AlおよびBのアルコキシドの少なくとも1種以上を含み、着色成分として少なくともCu、MnおよびNiの遷移金属塩と、前記遷移金属を配位しうる官能基を有する有機化合物を少なくとも1種を含有することを特徴とする。

【0033】本発明の着目点は、着色成分として主としてCu、Mnの遷移金属塩と、金属アルコキシドを含む塗布溶液を用いて、形成した着色膜において、着色成分としてさらにNiを含ませることを特徴としている。さらに必要に応じて、Coを含ませてもよい。

【0034】着色成分としてNiを含ませることによって、以下の効果を奏する。

(1) 着色膜の耐酸性を向上できる。(2) 耐久性の良好な範囲で、青～灰色～ブロンズの色調を出すことができる。

【0035】さらに、その製造方法と着色膜形成用塗布溶液の発明では、着色成分である遷移金属を配位しうる官能基を有する有機化合物を少なくとも1種を含有することを特徴としている。さらに前記有機化合物を、前記

【0036】以下に各構成要素について説明する。なお以下、着色膜の組成の比率は、着色膜中の酸素を除く構成元素のmol%で表している。

【0037】Si、AlおよびBは、その酸化物膜を、例えばゾルゲル法により簡単に製造できるので、好ましく用いられる。これらは着色膜のガラス骨格の形成成分であり、少なくとも1種以上を着色膜に含まれていればよい。Si、AlおよびBのガラス骨格形成元素の総和が、少なくなると着色膜の反射率が高くなり、また着色膜の強度が低下してしまう。一方、前記総和が多くなると、着色膜は強固な膜となるものの、着色成分の割合が少なくなりすぎて、所望の透過率の膜を得ることができなくなる。また着色膜の色調が黄色みを帯びやすくなる。したがって、前記総和の範囲としては、20～70mol%が好ましい。また上述のガラス骨格形成元素のなかでも、Siがより好ましく用いられる。

【0038】つぎに、着色成分である遷移金属元素は、少なくともCu、MnおよびNiを必須成分としてい

る。このうち、Cu、Mnについては、黒色系着色膜を得るための基本的成分である。CuとMnの比率としては、それぞれ10mol%未満であると、着色膜の透過率が高くなりすぎてしまい、所望の透過率の膜を得ることができなくなる。またそれぞれ50mol%を越えてしまうと、着色膜の屈折率が高くなってしまい、反射率も上がりすぎてしまう。

【0039】つぎにNiについては、この着色膜の耐薬品性、特に耐酸性を上げるために、必要な成分である。

10 Niが1mol%未満では、着色膜のイオン化傾向の小さな電解液に対する耐性が低下してしまう。4mol%以上では、さらに着色膜の耐酸性が向上するので、好ましい。

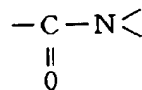
【0040】一方、Niが多くなると、着色膜の透過率が高くなりすぎる、また着色膜の色調が黄色みを帯びてしまう、などの傾向がある。したがって、20mol%以下が好ましく、さらに12mol%以下が好ましい。

【0041】また、Coについては必須ではないが、着色膜の色調の補正のための成分である。Coが多くなりすぎると、Cu、Mn、Niの割合が相対的に低くなってしまい、所望の光学特性が得られにくくなるので、20mol%を上限とする。

【0042】次に有機化合物について説明する。本発明では、遷移金属を配位しうる官能基を有する有機化合物を用いる。さらには、

【0043】

【化3】



30 【0044】基を有する有機化合物を用いる。具体的には、N、Nジメチルホルムアミド、N、Nジメチルアセトアミド、N、Nジエチルホルムアミド、ε-カプロラクタム、N-メチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、ホルムアミド、アセトアミド、および2-メチルピロリドンから選ばれる少なくとも1種である。

40 【0045】そしてこの有機化合物は、着色成分である遷移金属を配位しうる官能基を有することによって、発色助剤として機能する。このような有機化合物を、着色膜形成溶液に添加することによって、着色膜は以下のよう工程で形成されと考えられる。

【0046】例えばSiアルコキシドを含む着色膜形成用塗布溶液が、基材に塗布され、その後前記基体が焼成されると、前記溶液中のガラス形成成分のSiアルコキシドが、まず分解しSi-O-Siの分子構造を持つ多孔質のゲルが生成され、さらに酸化してガラスネットワークを形成し始める。その際、前記溶液中の着色剤である遷移金属は、前記有機化合物に配位されているので、未だ酸化はされない。さらに焼成が進むと、ゲルの多孔質中に存在する前記遷移金属イオンは、加熱により複合

酸化物を形成しながら結晶化し、膜中に微粒子となり析出する。これが、着色成分として機能する。このとき、前記ゲルはさらに焼き締められて、強固なシリカ質の膜を形成する。この結果、前記遷移金属酸化物で着色されたシリカガラス膜となり、耐磨耗性や耐薬品性を有する着色膜を得ることができる。

【0047】さらにこれら有機化合物のうち、溶媒として機能するものもある。アルコキシドや遷移金属塩をよく溶解し、基板に対してぬれ性のよい有機化合物なら、溶媒としても機能させることが可能である。例えば、Nメチルピロリドンを用いた場合には、特に溶媒を添加する必要はない。

【0048】なおこの有機化合物は、着色成分である遷移金属塩の合計の総モル数に対する比率（発色助剤としての有機化合物（合計mol）／着色成分（合計mol）×100（%））が、それぞれ10%以上含有していることが好ましい。塗布溶液にさらに溶媒を添加する場合、前記有機化合物は100%程度の比率まで含有することが好ましい。上述したように、有機化合物が溶媒としても機能するときは、特にその上限は基本的に特に限定されない。ただし前記有機化合物が多すぎると、着色成分の濃度が小さくなるので実用上、前記有機化合物は3000%程度の比率まで含有することが好ましい。

【0049】つぎに溶媒について説明する。用いられる溶媒は、アルコキシドや遷移金属塩をよく溶解し、基板に対してぬれ性のよいものなら、特に限定はされない。

【0050】具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ジアセトンアルコール、2-ブタノンなどが挙げられる。

【0051】また前記有機化合物として、Nメチルピロリドンを用いる場合は、さらにエチレングリコール、ヘ\*

$$\text{固形分比（重量％）} = (\text{焼成後の重量}) / (\text{コーティング液の重量})$$

【0058】構成している元素は、焼成後に次の酸化物になると見なして重量百分率を計算した。

【0059】

【表1】

\*キシレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどを用いることもできる。

【0052】本発明における塗布溶液の塗布方法は、特に限定されるものではなく、スピンコート法、フレキシコート法、スプレーコート法、ディップコート法、スクリーン印刷法、グラビアコート法等、塗布溶液を平坦にかつ薄く均一に塗布できる方法であればいかなる方法でもよい。

【0053】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を具体的な実施例により更に詳細に説明する。

【0054】以下の実施例および比較例において、光透過スペクトルは積分球付き自記分光光度計UV-3100型（島津製作所製）を用いて測定し、着色膜の膜厚はALPHA-STEP 500（TENCOR INSTRUMENT製）を用いて測定した。

【0055】ガラス基板としては、厚み3.4mmで100mm×100mmの寸法で、グリーンガラス基板（A光源による視感透過率 $Y_a = 81.0\%$ 、日射透過率 $T_g = 60.8\%$ 、ISO規格9050による紫外線透過率 $T_{uv} = 29.6\%$ 、可視光反射率 $R_g = 7.2$ 、透過色調：薄緑透明、Lab表色系の色度で表したC光源の透過光強度 $L = 90.0$  透過光色度 $a = -4.7$ 、 $b = 0.3$ 、反射光色度 $a = -1.3$ 、 $b = -0.8$ 、以下「Green」または「G」と呼ぶ）を、すべての実施例および比較例において使用した。

【0056】本実施例において、各コーティング膜を構成する金属別のモル比を、表2に示した。また固形分比というのは、用いた各種金属酸化物は、各実施例および比較例で焼成した温度における酸化物重量である。表に記載されている固形分比を次のように定義する。

【0057】

【数1】

元素	焼成後の酸化物
Si	$\text{SiO}_2$
B	$\text{B}_2\text{O}_3$
Al	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Cu	$\text{CuO}$
Mn	$\text{Mn}_2\text{O}_3$
Ni	$\text{NiO}$
Co	$\text{Co}_3\text{O}_4$
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
Ce	$\text{CeO}_2$

【0060】＜原料液の調合＞以下の実施例および比較例に用いる原料液は、以下のように調合した。エチルシリケート（コルコート社製「エチルシリケート40」）50gに、1N塩酸30gと、溶媒としてエチルセロソルブ 40gを加え、室温で12時間攪拌した。この溶液を酸化珪素原液とした。

【0061】ホウ酸トリメチル103.9gに、1N塩酸27gとエチルセロソルブを加えて希釈したものを原料液とした。

【0062】アルミニウム-sec-ブトキシド246.3gにアセト酢酸エチル130.1gとエチルセロソルブ643.1gを加えたものを原料液とした。

【0063】硝酸銅3水和物に対してエチルセロソルブを加え、固形分を10.0%としたものを、銅原料液とした。

【0064】硝酸マンガン6水和物に対してエチルセロソルブを加え、固形分を13.0%としたものを、マンガン原料液とした。

【0065】硝酸ニッケル6水和物に対してエチルセロ

ソルブを加え、固形分を10.0%としたものを原料液とした。

【0066】硝酸コバルト6水和物に対してエチルセロソルブを加え、固形分を10.0%としたものを、コバルト原料液とした。

【0067】硝酸クロム9水和物に対してエチルセロソルブを加え、固形分を10.0%としたものを、クロム原料液とした。

10 【0068】硝酸セリウム6水和物に対してエチルセロソルブを加え、攪拌しながら90℃に加熱し1時間処理した。この溶液を硝酸セリウム原液とした。 $\text{CeO}_2$ 固形分を23.2%としたものを、セリウム原料液とした。

【0069】以下に各実施例の膜組成を表2に示す。なお、表中の固形分は、液全体の固形分の比率を表す。

【0070】なお耐酸性試験は、0.1N- $\text{H}_2\text{SO}_4$ に2時間浸漬して、その前後の可視光透過率変化1%以内の変化のものを良好と判断した。

20 【0071】耐アルカリ性試験は、0.1N- $\text{NaOH}$ に2時間浸漬して、その前後の可視光透過率変化1%以内の変化のものを良好と判断した。

【0072】さらに耐ボイル性試験は、100℃の熱湯中に2時間浸漬して、その前後の可視光透過率変化1%以内の変化のものを良好と判断した。

【0073】また耐めっき液試験については、20℃の $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ に400秒浸漬し、さらに52℃の $\text{NiSO}_4$ に100秒間浸漬して、その前後の可視光透過率変化1%以内の変化のものを良好と判断した。

30 【0074】耐摩耗試験としてのテーバー試験は、250gの転動輪で、500回摩擦の前後での可視光透過率変化が2%以内、かつヘイズ率4%以内の変化を良好と判断した。

【0075】

【表2】



例	骨格成分			着色成分			固形分 Co (wt%)	有機化合物 種類	量*比率**	密媒
	Si	B	Al	Cu	Mn	Ni				
1	43.8	0.0	0.0	25.5	20.4	10.2	0.0	DMF <sup>1)</sup>	15	308 EC <sup>4)</sup>
2	46.2	0.0	0.0	26.9	21.5	5.4	0.0	DMF	15	321 E10H <sup>5)</sup>
3	43.8	0.0	0.0	23.0	23.0	10.2	0.0	DMF	15	308 EC
4	45.0	0.0	0.0	26.2	23.6	5.2	0.0	DMF	15	327 EC
5	47.6	0.0	0.0	21.4	21.4	9.5	0.0	DMF	15	327 EC
6	48.5	0.0	0.0	21.8	21.8	7.8	0.0	DMF	15	333 EC
7	53.1	0.0	0.0	19.9	19.9	7.1	0.0	DMF	15	360 EC
8	43.8	0.0	0.0	23.5	22.5	10.2	0.0	DMF	10	205 EC
9	50.0	0.0	0.0	22.5	22.5	5.0	0.0	DMF	10	228 EC
10	54.5	0.0	0.0	20.5	20.5	4.5	0.0	DMF	10	247 EC
11	43.8	0.0	0.0	23.5	22.5	10.2	0.0	DMF	15	103 EC
12	43.8	0.0	0.0	23.5	22.5	5.1	5.1	DMF	10	227 EC
13	43.8	0.0	0.0	23.0	23.0	5.1	0.0	DMAc <sup>2)</sup>	10	150 EC
14	46.2	0.0	0.0	23.0	23.0	5.1	0.0	NMP <sup>3)</sup>	10	132 EC
15	23.1	0.0	0.0	34.6	34.6	7.7	0.0	DMF	10	159 EC
16	21.4	0.0	0.0	35.7	28.6	14.3	0.0	DMF	10	155 EC
17	0.0	26.7	0.0	33.3	26.7	13.3	0.0	DMF	10	169 EC
18	0.0	42.1	0.0	26.3	21.1	10.5	0.0	DMF	10	250 EC
19	21.1	10.5	10.5	26.3	21.1	10.5	0.0	DMF	10	216 EC
20	46.7	0.0	0.0	24.5	24.5	4.4	0.0	DMF+NMP	7+2	850 —
21	43.8	0.0	0.0	23.0	23.0	5.0	0.0	FA <sup>6)</sup>	10	327 EC
22	43.8	0.0	0.0	23.0	23.0	5.0	0.0	2P <sup>7)</sup>	10	175 EC
23	43.8	0.0	0.0	23.0	23.0	5.0	0.0	DEF <sup>8)</sup>	10	147 EC
24	43.8	0.0	0.0	23.0	23.0	5.0	0.0	NMF <sup>9)</sup>	10	252 EC
25	43.8	0.0	0.0	23.0	23.0	5.0	0.0	γ-ブチロラクトン	10	131 EC
26	43.8	0.0	0.0	23.0	23.0	5.0	0.0	アセトニトリ	10	252 EC
27	43.8	0.0	0.0	23.0	23.0	5.0	0.0	NMAc <sup>10)</sup>	10	203 EC

【0076】1) N, N-ジメチルホルムアミド、2) N, Nジメチルアセトアミド、3) N-メチルピロリドン、4) エチルセロソルブ、5) エチルアルコール、6) ホルムアミド、7) 2-ピロリドン、8) N, N-ジエチルホルムアミド、9) N-メチルホルムアミド、10) N-メチルアセトアミド、\*量は、有機化合物の塗布溶液の全体に対する重量%である。\*\*比率は、発色助剤としての有機化合物(合計mol)/着色成分(合計mol)×100(%)である。

【0077】(実施例)上記のように調整した各原料液を用いて、表2に示される組成比になるように各元素別の原料液を秤量する。そして全体の固形分比に適合するように、エチルセロソルブまたはエチルアルコールを溶媒として希釈し、混合攪拌して、コーティング液を調合した。

【0078】上記調合したコーティング液を、グリーンガラス基板上にスピンコーティングを行った。スピンコーティングの回転数は、実施例1〜4と実施例14〜2

7は1500rpmであり、実施例5〜7は1600rpmであり、実施例9〜11は1700rpmであった。なお実施例8のみ、フレキシコート法で成膜した。

【0079】成膜後の基板を室温で風乾後、遠赤外線炉で最高到達温度300℃まで熱処理し、焼成とした。ついで、膜強度を増加させる目的で基板を最高到達温度660℃で熱処理したところ、着色膜付きガラス板を得た。

【0080】着色膜を持つガラス板の可視光線透過率(a光源利用)Ya、透過色度(Lab表色系)の特性を表3に、ガラス面可視光線反射率(a光源利用)Rg、反射色度(Lab表色系)、膜面可視光線反射率(a光源利用)Rf、反射色度(Lab表色系)の特性も、同じく表3に示す。

【0081】(実施例1〜11)以下実施例1〜11までは、Si-Cu-Mn-Ni系着色膜において、各組成を変化させた場合の例である。その結果、青から黒までの色調範囲の着色膜が得られることがわかった。

【0082】なお有機化合物については、いずれの実施例でもDMFを用いている。その量は、塗布溶液の全体に対する重量%で表して、実施例1〜7は15重量%であり、実施例8〜10は10重量%である。またこれらの量は、着色成分である遷移金属との比率でいうと103%〜360%の範囲であった。いずれの実施例で得られた着色膜は、良好な発色状態を示していた。

【0083】(実施例12)この実施例は、Si-Cu-Mn-Ni系着色膜において、着色成分としてCoを加えた例である。この場合、Co添加の効果として、a値が一方向にずれることがわかった。なお有機化合物については、DMFである。前記量は5重量%であり、前記比率では227%であった。また発色状態は良好である。

【0084】(実施例13)この実施例は、DMFをDMAcに代えた例である。DMAcの量は10重量%であり、前記比率では150%であった。この場合も、良好な発色状態を示していた。

【0085】(実施例14)この実施例は、DMFをNMPに代えた例である。NMPの量は10重量%であり、前記比率では132%であった。この場合も、良好な発色状態を示していた。

【0086】(実施例15〜16)これら実施例は、ガラス骨格成分であるSiの組成比の下限を求めるための実施例である。この結果より、ガラス骨格成分であるSiは、約20%含まれていれば良好な耐久性を持つ着色膜が得られることがわかった。

【0087】(実施例17〜18)ガラス骨格成分をSiに代えて、Bにした場合の実施例である。Bは組成比としては、26.7%と42.1%であった。ガラス骨格成分をBにしても、良好な耐久性を持つ着色膜が得られることがわかった。

【0088】(実施例19)ガラス骨格成分を、Si-B-Alにした場合の実施例である。Si-B-Alは、組成比としてそれぞれ、21.1%、10.5%、10.5%であった。ガラス骨格成分を、Si-B-Alにしても、良好な耐久性を持つ着色膜が得られることがわかった。

【0089】(実施例20)この実施例は、有機化合物としてDMFとNMPを添加した例である。なお、DMFの量は7重量%で、前記比率は157%であった。NMPの量は42重量%で、前記比率は693%であった。有機化合物の全体として比率は、合計850%であ

る。この実施例20では、特に溶媒を添加していない。NMPは、アルコキシドや遷移金属塩をよく溶解し、基板に対してぬれ性も良好であり、さらにその量も塗布液の42重量%と、多量に添加しているので、さらに別の溶媒を用いる必要はない。この場合も、得られた着色膜は良好な発色状態を示していた。

【0090】(実施例21)この実施例は、DMFをホルムアミドに代えた例である。ホルムアミドの量は10重量%であり前記比率では327%であった。この場合も、良好な発色状態を示していた。

【0091】(実施例22)この実施例は、DMFを2-ピロリドンに代えた例である。2-ピロリドンの量は10重量%であり前記比率では175%であった。この場合も、良好な発色状態を示していた。

【0092】(実施例23)この実施例は、DMFをN,N-ジエチルホルムアミドに代えた例である。N,N-ジエチルホルムアミドの量は10重量%であり前記比率では147%であった。この場合も、良好な発色状態を示していた。

【0093】(実施例24)この実施例は、DMFをN-メチルホルムアミドに代えた例である。N-メチルホルムアミドの量は10重量%であり前記比率では252%であった。この場合も、良好な発色状態を示していた。

【0094】(実施例25)この実施例は、DMFをε-カプロラクタムに代えた例である。ε-カプロラクタムの量は10重量%であり前記比率では131%であった。この場合も、良好な発色状態を示していた。

【0095】(実施例26)この実施例は、DMFをアセトアミドに代えた例である。アセトアミドの量は10重量%であり前記比率では252%であった。この場合も、良好な発色状態を示していた。

【0096】(実施例27)この実施例は、DMFをN-メチルアセトアミドに代えた例である。N-メチルアセトアミドの量は10重量%であり前記比率では203%であった。この場合も、良好な発色状態を示していた。

【0097】以上述べた実施例1〜27で得られた着色膜は、耐薬品性試験(耐酸性、耐アルカリ性)、耐ボイル性、耐摩耗性について、いずれも良好な結果を示した。

【0098】

【表3】

例	透過光学特性			ガラス面反射			膜面反射		
	Y <sub>a</sub>	a	b	R <sub>g</sub>	a	b	R <sub>f</sub>	a	b
1	30.4	-1.4	2.4	4.6	1.1	-5.9	4.8	-2.8	-3.5
2	18.9	-1.0	-7.0	5.5	-0.9	-3.4	5.8	-1.5	1.6
3	22.5	-1.3	-0.6	6.1	-2.8	-1.9	7.5	-2.8	4.2
4	19.3	-1.1	-7.3	5.5	-1.0	-3.4	5.9	-1.5	0.7
5	27.7	-1.3	0.8	5.7	-2.7	-2.6	7.0	-3.2	-0.6
6	30.4	-1.5	-0.2	5.0	-0.5	-5.7	5.6	-3.1	-1.8
7	40.5	-1.8	2.3	4.9	0.2	-5.8	5.5	-3.5	-3.3
8	24.5	-1.3	-0.4	5.8	-1.2	-4.8	7.8	-3.1	-0.2
9	28.2	-1.3	-4.1	5.2	-1.2	-4.5	6.3	-3.0	0.8
10	39.5	-1.8	0.0	5.2	-0.9	-4.5	6.0	-3.6	-0.6
11	29.1	-1.2	2.1	5.2	-1.3	-5.0	6.7	-3.3	-0.2
12	26.4	-2.1	0.0	5.7	-1.7	-4.8	7.4	-3.1	0.2
13	24.2	-1.2	-5.3	5.6	-0.8	-5.2	6.1	-2.9	-0.6
14	28.1	-1.1	-3.9	5.4	-0.6	-6.0	7.7	-4.5	1.7
15	5.7	-0.3	-11.6	6.3	0.3	0.1	9.9	2.1	3.1
16	10.9	-1.1	-1.5	5.8	-0.8	-1.5	11.0	-0.8	2.8
17	20.5	-1.4	-0.5	5.8	1.5	-2.2	6.9	3.2	2.5
18	31.2	-1.3	-0.2	5.2	1.1	-3.2	5.6	-3.8	1.7
19	29.2	-1.3	-0.3	6.1	-1.1	-4.3	6.9	-3.1	-0.1
20	53.0	-3.4	-2.3	9.1	-1.2	5.5	4.9	2.9	0.8
21	23.1	-1.2	-4.8	5.7	-0.9	-5.1	6.8	-3.1	-0.2
22	30.2	-1.8	-2.1	5.4	-1.1	-5.6	8.2	-2.8	-1.1
23	26.1	-0.9	-3.1	5.1	-0.2	-4.3	5.2	-1.8	-0.1
24	22.1	-1.9	-5.1	5.5	0.1	-4.0	7.1	-3.4	-0.8
25	27.1	-0.9	-5.8	5.2	-1.1	-5.8	6.8	-2.8	1.0
26	30.1	-1.1	-3.2	5.8	-0.9	-3.9	6.3	-3.1	-0.5
27	35.1	-1.3	-2.8	6.0	-0.7	-4.2	6.0	-2.2	-1.0

【0099】（比較例）以下に比較例について述べる。  
上記のように調整した各原料液を用いて、表4に示される組成比になるように各元素別の原料液を秤量する。そして全体の固形分比に適合するように、エチルセロソルブを溶媒として希釈し、混合攪拌して、コーティング液を調合した。

【0100】上記調合したコーティング液を、グリーンガラス基板上にスピンコーティングを行った。スピンコーティングの回転数は、比較例1と8が1500rpmであり、比較例3～6が3000rpmであった。なお比較例2、7のみ、フレキシコート法で成膜した。

【0101】成膜後の基板を室温で風乾後、遠赤外線炉で最高到達温度300℃まで熱処理し、焼成とした。ついで、膜強度を増加させる目的で基板を最高到達温度660℃で熱処理したところ、着色膜付きガラス板を得た。着色膜を持つガラス板の光学特性についても、実施例と同様に測定し、結果を表5に示す。

【0102】なお、耐薬品性試験、耐めっき液試験、テ

ーバー試験についても、同様に測定した。判断基準も、上記実施例と同様である。結果を、表6に示す。また比較例1～7、9および10は、本発明で必須のNiを含有しない場合である。

【0103】（比較例1）比較例1は、本発明と同じ有機化合物を含んでいる場合である。その比率は、有機化合物/着色成分で、259%であった。

【0104】この比較例1は、本発明と比較しての差異は、Niを含有しているか否かである。この場合、Niを含有していないため、着色膜の酸性、めっき液に対する耐久性が悪く、色抜けを起こしており、透過率が上昇することがわかった。それぞれ、5%、6%の透過率の上昇が生じていた。

【0105】（比較例2）この比較例2は、有機化合物として2EG（ジエチレングリコール）を用い、さらにNiの代わりにCoを含む例である。この場合も、Niを含有していないためと思われるが、着色膜の酸性、めっき液における耐久性が悪く、色抜けして透過率が上昇

することがわかった。それぞれ、4%、6%の透過率の上昇が生じていた。

【0106】(比較例3~6) 比較例3~6は、有機化合物としてPEG300(エチレングリコールオリゴマー分子量平均300)を用いた例であり、さらにNiの代わりにCoを用いたものである。やはり、着色膜の酸性、めっき液に対する耐久性が悪く、色抜けして透過率が上昇することがわかった。

【0107】(比較例7) 比較例7は、本発明と同じ有機化合物を含んでいる場合である。その比率は、有機化合物/着色成分で、25.9%であった。この比較例7もNiを含有していないので、着色膜の酸性、めっき液に対する耐久性が悪く、色抜けして透過率が上昇することがわかった。どちらも2%の透過率の上昇が生じていた。

【0108】(比較例8) 比較例8は、有機化合物を含まない例である。有機化合物を含まないと、遷移金属酸化物による発色が得られず、可視光の吸収が小さいこと\*

\*がわかった。

【0109】以下の比較例9および10は、上記特開平9-169546号公報に記載の技術の追試例である。

【0110】(比較例9) この比較例9は、着色成分としてCu、Mnに加え、Ceを添加した例である。ランタノイドであるCeを加えると、Cu、Mnを含んでいながらもかわらず、遷移金属酸化物による吸収が無くなってしまったことがわかった。

【0111】(比較例10) この比較例10は、着色成分としてCrを添加した例である。この比較例では着色膜の酸性、めっき液に対する耐久性が著しく悪くなった。それぞれ25%、24%の透過率の上昇が生じていた。

【0112】いずれの比較例も、本発明における必須要件に欠けているので、着色膜の耐久性が悪く、また発色状態もよくないことがわかった。

【0113】

【表4】

例	骨格成分			着色成分			固形分 Co (wt%)	有機化合物 種類	溶媒	
	Si	B	Al	Cu	Mn	Ni			量*比率**	
1	43.8	28.1	28.1	0.0	0.0	0.0	0.0	DMF <sup>1)</sup>	15	259 EC <sup>4)</sup>
2	43.8	25.5	20.4	0.0	10.2	0.0	0.0	10.5 2EG <sup>2)</sup>	15	EC
3	43.8	26.0	20.8	0.0	9.4	0.0	0.0	7.7 PEG300 <sup>3)</sup>	20	EC
4	43.8	26.8	21.4	0.0	8.0	0.0	0.0	7.7 PEG300	20	EC
5	44.1	27.4	21.9	0.0	6.6	0.0	0.0	7.7 PEG300	20	EC
6	43.8	28.1	22.5	0.0	5.6	0.0	0.0	7.7 PEG300	20	EC
7	43.8	25.5	20.4	0.0	10.2	0.0	0.0	10.5 DMF	28	457 EC
8	43.8	25.5	20.4	10.2	0.0	0.0	0.0	10.0	—	EC
9	48.8	28.4	22.8	0.0	0.0	11.4	0.0	7.0 PEG300	15	EC
10	48.8	28.4	22.8	0.0	0.0	0.0	11.4	10.0 PEG300	15	EC

【0114】1) N、N-ジメチルホルムアミド、2) ジエチレングリコール

3) ポリエチレングリコール(分子量=300)

4) エチルセロソルブ

\*量は、有機化合物の塗布溶液の全体に対する重量%で

ある。\*\*比率は、発色助剤としての有機化合物(合計mol)/着色成分(合計mol)×100(%)である。

【0115】

【表5】

例	透過光学特性			ガラス面反射			膜面反射		
	Y <sub>a</sub>	a	b	R <sub>g</sub>	a	b	R <sub>f</sub>	a	b
1	23.0	-1.8	-8.4	5.2	2.2	-0.8	3.9	2.9	-7.1
2	35.7	-2.6	4.3	6.2	-2.3	0.8	11.1	-2.6	3.8
3	29.2	-1.8	-1.6	8.5	-1.2	0.4	5.1	-0.3	-3.4
4	27.4	-1.6	-3.0	8.4	-0.8	-0.1	5.0	0.1	-4.0
5	27.0	-1.4	-3.1	9.0	-0.4	-1.3	4.9	0.4	-4.6
6	27.9	-1.6	-3.8	8.6	-0.1	-1.0	4.8	0.8	-4.1
7	29.9	-1.9	-0.8	8.2	0.2	-4.2	4.9	1.1	-4.6
8	69.1	-4.5	9.8	7.8	3.1	-5.0	8.1	2.5	-9.8
9	71.5	-5.5	10.0	7.0	2.0	-6.9	7.6	3.5	-11.9
10	21.0	-2.4	-1.0	6.1	-2.2	-0.8	5.5	-0.5	-0.3

【0116】

【表6】

例	耐酸性	耐めっき液性
1	色抜け 5%	色抜け 6%
2	色抜け 4%	色抜け 6%
3	色抜け 14%	色抜け 6%
4	色抜け 6%	色抜け 6%
5	色抜け 9%	色抜け 6%
6	色抜け 12%	色抜け 6%
7	色抜け 2%	色抜け 2%
8	吸収なし	吸収なし
9	吸収なし	吸収なし
10	色抜け 25%	色抜け 24%

20\*【0117】（適用例）さらに本発明の着色膜を、車両用のリアガラスに適用した。上述した着色膜を持つガラス板の周辺部をマスキング、プリント処理を行い、焼成した。さらにアンテナめっき処理として、銅およびニッケルめっき処理を行った。この結果着色膜は、光学特性・色調の変化はなく、良好な外観を持つ車両用リアガラスを得た。

【0118】

【発明の効果】以上のように本発明の透光性着色膜の製造方法、および着色膜形成用溶液によれば、着色成分としてNi、および遷移金属を配位しうる官能基を有する有機化合物を少なくとも1種を用いている。

30

【0119】このことにより、色調範囲が青暗・灰色・褐色領域に亘る広い色調範囲で、吸収効率が大きく、さらに各種耐薬品性（とくに耐酸性）を示す複合酸化物からなる透光性着色膜が得られる。

\*

フロントページの続き

(72)発明者 辻野 敏文  
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
日本板硝子株式会社内  
(72)発明者 野口 達也  
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
日本板硝子株式会社内

(72)発明者 岡本 秀樹  
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
日本板硝子株式会社内  
(72)発明者 室町 隆  
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
日本板硝子株式会社内

(72)発明者 武田 広充  
千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属  
鉱山株式会社中央研究所内

(72)発明者 藤田 賢一  
千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属  
鉱山株式会社中央研究所内